

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 570 087

⑫ N° d'enregistrement national :

84 13641

⑤① Int Cl⁴ : C 25 D 11/02, 19/00.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 13 septembre 1984.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 14 mars 1986.

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMI-
QUES. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Jean Bachot et Jean-Yves Dumousseau.

⑦③ Titulaire(s) :

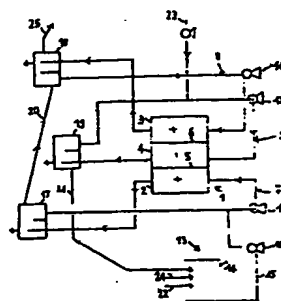
⑦④ Mandataire(s) : Philippe Dubruc.

⑤④ Procédé d'oxydation électrolytique et ensemble d'électrolyse pour sa mise en œuvre.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé et un dispositif pour
l'oxydation électrochimique d'une espèce chimique en solution.

Selon l'invention on traite ladite solution dans un premier
compartiment anodique 2 d'une cellule d'électrolyse 1 compre-
nant un premier compartiment anodique et un compartiment
cathodique 4 séparés par une première membrane cationique
5, et on recycle une première partie de la solution traitée dans
ce compartiment. On traite l'autre seconde partie de la solution
dans un second compartiment anodique 3 de la même cellule
d'électrolyse 1 et séparé du compartiment cathodique précité
par une seconde membrane cationique 6. On recycle une partie
de la solution ainsi traitée dans le second compartiment ano-
dique 3 et on sépare l'autre partie de la solution qui constitue
la production; on fait circuler un électrolyte dans le comparti-
ment cathodique 4, une partie de l'électrolyte issu de ce
compartiment est réunie à la solution circulant dans le premier
compartiment anodique 2, l'autre partie étant recyclée dans le
compartiment cathodique.

L'invention s'applique particulièrement à l'oxydation du cé-
rium.



FR 2 570 087 - A1

PROCEDE D'OXYDATION ELECTROLYTIQUE ET ENSEMBLE D'ELECTROLYSE
POUR SA MISE EN OEUVRE

La présente invention concerne un procédé d'oxydation électrolytique d'une solution saline et un ensemble d'électrolyse pour la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention s'applique plus particulièrement aux solutions de sels de cérium.

On connaît déjà différents procédés et dispositifs pour cette application. Cependant, dans les dispositifs connus, les densités de courant obtenues sont généralement peu élevées et les rendements faradiques faibles.

L'objet de l'invention est un procédé et un dispositif assurant une meilleure productivité avec, pour le dispositif, une grande simplicité de structure.

Dans ce but, le procédé de l'invention, pour l'oxydation électrolytique d'une espèce chimique dans une solution, est caractérisé en ce que dans une première boucle de circulation on traite ladite solution dans le premier compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse comprenant un premier compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par une première membrane cationique et on recycle une première partie de la solution traitée dans ledit compartiment anodique ; dans une deuxième boucle de circulation, on traite l'autre deuxième partie de la solution dans un second compartiment anodique de la cellule d'électrolyse précitée et séparé du compartiment cathodique précité par une seconde membrane cationique, on recycle une partie de la solution ainsi traitée dans le second compartiment anodique et on sépare l'autre partie de la solution qui constitue la production ; on fait circuler un électrolyte dans le compartiment cathodique précité, une partie de l'électrolyte issu de ce compartiment est réunie à la solution circulant dans le premier cycle, l'autre partie étant recyclée dans le compartiment cathodique précité.

Par ailleurs, il est avantageux d'utiliser des densités de courants anodiques différentes dans le premier compartiment anodique et dans le second compartiment anodique, celle du premier étant supérieure.

L'invention concerne aussi un ensemble d'électrolyse pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus qui est caractérisé en ce qu'il comporte :

- une cellule d'électrolyse comprenant deux compartiments anodiques, un compartiment cathodique situé entre les deux compartiments anodiques précités, et deux membranes cationiques séparant chacun des compartiments anodiques du compartiment cathodique ;
- une première boucle de circulation d'anolyte alimentant le premier compartiment anodique ;
- une alimentation en anolyte de cette première boucle ;
- une deuxième boucle de circulation d'anolyte alimentant le second compartiment anodique ;
- une première dérivation reliant la première et la deuxième boucle de circulation précitée ;
- une troisième boucle de circulation de catholyte alimentant le compartiment cathodique ;
- une deuxième dérivation reliant ladite troisième boucle à l'alimentation en anolyte de la première boucle.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre, faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'un ensemble d'électrolyse selon une première variante de l'invention ;
- la figure 2 est une représentation schématique d'un ensemble d'électrolyse selon une seconde variante de l'invention.

On voit sur la figure 1 une cellule d'électrolyse 1 constituée de trois compartiments. Les compartiments 2 et 3 sont des compartiments anodiques, entre lesquels est situé un compartiment cathodique 4. Ces compartiments sont séparés les uns des autres par deux membranes cationiques 5 et 6.

D'une manière générale, on pourra utiliser tout type d'électrode convenable, par exemple des électrodes de forme déployée et/ou laminée avec un substrat titane revêtu de platine, d'iridium ou d'alliages de métaux précieux pour les anodes, la cathode pouvant être en titane platiné ou à substrat titane revêtu de palladium.

Les compartiments anodiques peuvent aussi être munis de promoteurs de turbulence situés entre la membrane et l'anode. Sur chacun des compartiments 2,3 et 4 de la cellule sont montés des boucles ou circuits de circulation d'électrolyte 7, 8 et 9 respectivement, équipés chacun de pompes 10, 11 et 12 respectivement.

L'alimentation en anolyte du circuit 7 se fait par un ensemble 13 constitué dans l'exemple illustré par une cuve 14 recevant la solution à traiter, une conduite 15 branchée sur le circuit 7 et par une pompe d'alimentation 16.

Les circuits 7, 8 et 9 sont tous les trois équipés de cuves 17,18 et 19 respectivement avec évacuation par trop-plein, ces cuves servent notamment de dévésiculeurs.

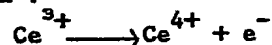
Une conduite de dérivation 20 relie les circuits 7 et 8 par l'intermédiaire des cuves 17 et 18.

Le circuit 9 est relié par l'intermédiaire d'une conduite de dérivation 21 à l'ensemble d'alimentation 13 du circuit 7. Dans le cas illustré, la conduite 21 débouche dans la cuve 14.

L'ensemble d'électrolyse est alimenté de l'extérieur en solution à traiter par une conduite 22, et en catholyte par la conduite 23 branchée sur le circuit 9. Une conduite 24 permet de réajuster éventuellement le titre de la solution à traiter. Dans le cas par exemple d'une solution nitrique de cérium, on peut rajouter par 24 la quantité nécessaire d'acide nitrique. Enfin, la conduite 25 permet d'évacuer vers l'extérieur la solution traitée.

Le fonctionnement de l'ensemble se déduit aisément de la description ci-dessus. Il va être décrit brièvement ci-dessous en se plaçant dans le cas d'une solution nitrique de Ce^{3+} .

La solution à traiter contenant le Ce^{3+} à oxyder est introduite dans la cuve 14 et est ensuite mise en circulation dans le circuit 7. Dans le compartiment anodique a lieu l'oxydation de Ce^{3+} suivant la réaction :



A travers les membranes 5 et 6 se produit un transfert de cations H^{+} et de cations cérium.

La solution issue du compartiment 2, enrichie en Ce^{4+} est en partie recyclée dans le circuit 7 et en partie évacuée par le trop-plein de la cuve 17 par la dérivation 20 vers le circuit 8.

Dans le circuit 8, la solution subit un second traitement électrolytique par passage dans le compartiment 3. Cette solution enrichie de nouveau en Ce^{4+} est, comme dans le circuit 7, en partie recyclée et en partie évacuée. Le flux transporté par la conduite 25 constitue la production.

Le catholyte constitué par une solution d'acide nitrique circule dans le circuit 9. Le titre en acide nitrique est réajusté par l'intermédiaire de la conduite 23. Une partie du catholyte est évacuée par le trop-plein de la cuve 19 et est ramenée par la conduite 21 à la cuve 14. Cette caractéristique du système permet ainsi de ramener dans la solution à traiter les ions cérium passés dans le compartiment cathodique.

La figure 2 représente un second mode de réalisation de l'ensemble d'électrolyse de l'invention qui diffère de celui illustré par la figure 1 essentiellement en ce qui concerne la boucle de circulation du catholyte. C'est pourquoi les mêmes références ont été utilisées pour les parties de l'ensemble de la figure 2 identiques à celles de la figure 1 qui ne seront pas de nouveau décrites ici.

La boucle de circulation du catholyte comporte un bac de stockage 30 relié au compartiment cathodique par une conduite 31 munie d'une pompe 32. La boucle de circulation est complétée par la conduite 33 reliant la cuve 19 au réservoir 30.

Une dérivation 34 relie la boucle de circulation du catholyte à la cuve 14. Enfin des conduites 35 et 36 alimentent le bac 30 en eau et en catholyte, de l'acide nitrique par exemple, respectivement.

Le fonctionnement est identique à celui du mode de réalisation de la figure 1.

Le mode de réalisation de la figure 2 permet un meilleur contrôle des concentrations, puisque le bac d'alimentation en anolyte 14 est dans ce cas séparé du bac de stockage de la solution cathodique 30. Dans ces nouvelles conditions :

- le bac d'alimentation 14, ajusté au départ, est à une concentration parfaitement déterminée en Ce^{3+} pendant toute l'opération ; cette stabilité facilite le réglage du fonctionnement de la cellule et donc l'obtention d'un taux de transformation $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ optimal ;

- simultanément le mélange $\text{HNO}_3\text{-Ce}^{3+}$ cathodique est stocké dans le bac 30 et ne perturbe plus la concentration du bac 14 d'alimentation.

Lorsque l'on désire un fonctionnement continu, il est possible de reconstituer pratiquement instantanément la solution d'alimentation du bac 14 par mélangeage en quantités connues de la solution à traiter (conduite 22) et de la solution cathodique stockée et ajustée en HNO_3 et H_2O (conduites 35 et 36).

D'une manière plus générale, le procédé et le dispositif de l'invention peuvent être utilisés pour l'oxydation électrolytique de toute espèce chimique. Ils peuvent s'appliquer par exemple au Thallium (oxydation du Thallium I en Thallium III) ou au Cérium (Cerium III oxydé en Cerium IV).

Une application particulièrement avantageuse est celle de la préparation de solutions rouges de cérium IV.

On sait qu'actuellement la préparation de ces solutions rouges se fait par un procédé en deux étapes. Dans la première étape partant de CeIII on précipite au moyen d'un oxydant et en ajustant le pH un hydroxyde de cérium IV. Dans une deuxième étape cet hydroxyde est redissous dans l'acide nitrique concentré chaud de manière à obtenir une solution rouge de cérium IV.

Le procédé d'électrolyse de l'invention permet de passer directement de la solution de nitrate cérique à la solution rouge en réalisant une économie de réactifs, notamment d'acide nitrique dont il faut utiliser un grand excès pour redissoudre l'hydrate cérique. Le procédé de l'invention permet aussi de gagner en productivité et en sécurité.

Pour cette application on procède de la manière qui a été décrite ci-dessus c'est-à-dire avec une solution d'alimentation 22 qui est une solution de nitrate cérique. Cette solution pouvant contenir de l'acide nitrique.

Un autre exemple d'application de l'invention peut être trouvé dans la préparation du nitrate cériammoniacal $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_4, 2 \text{NH}_4 \text{NO}_3)$.

On sait qu'un tel produit se prépare à partir de solutions rouges par addition de nitrate d'ammonium à ces solutions et précipitation à chaud.

Le procédé de l'invention permet de préparer directement ce produit à partir d'une solution de nitrate de cerium III et de nitrate d'ammonium.

Dans ce cas on met en oeuvre le procédé et le dispositif de l'invention en utilisant comme solution à traiter, entrant dans la première boucle de circulation, une solution de nitrate cérique et de nitrate d'ammonium. Cette solution peut contenir en outre de l'acide nitrique. On utilise comme catholyte une solution de nitrate d'ammonium. On obtient après passage de la solution dans le compartiment anodique du deuxième cycle une solution de nitrate cériammoniacal.

Une autre application du procédé et du dispositif de l'invention est la préparation de sulfate cérrique.

On sait que les solutions de sulfate cérrique peuvent être préparées par attaque sulfurique de l'hydrate cérrique précipité après oxydation à l'eau oxygénée. En général, les solutions obtenues sont peu concentrées.

Selon le procédé de l'invention on fait circuler dans les boucles de circulation une solution de sulfate cérique, ou éventuellement cérrique resaturée en permanence en CeIII si l'on souhaite obtenir une concentration importante, et contenant une petite quantité d'acide sulfurique.

Des exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre l'application de l'invention à l'oxydation du nitrate cérique pour la préparation de nitrate cérrique.

La cellule d'électrolyse utilisée a les caractéristiques suivantes :

- . surface active : 2 dm^2 .
- . Anodes : titane déployé, laminé

- revêtu de platine galvanique.
- . Cathodes : titane déployé, laminé, revêtu de platine galvanique.
- . Membrane : cationique, NAFION 423 (Du Pont de Nemours).
- . Membrane en appui sur la cathode.
- . Distance anode - membrane = 14 mm.

Les conditions générales de fonctionnement sont données ci-dessous :

- . 1ère boucle de circulation :
 - Débit de recirculation : 2,5 m³/h.
 - Solution d'alimentation Nitrate cérique 1,29 Mol/h
 - Acide nitrique 1,7 Mol/h
 - Débit d'alimentation = 1,93 l/h.
 - Intensité = 60 ampères.
- . 2ème boucle de circulation :
 - Débit de recirculation : 2,5 m³/h.
 - Solution d'alimentation] surverse du 1er étage
 - Débit d'alimentation]
 - Intensité = 6,5 ampères.

Dans ces conditions et à l'équilibre, on obtient les résultats ci-dessous à la sortie des deux compartiments anodiques :

- . 1er compartiment :
 - Température = 46°C.
 - Tension = 3,78 volts.
 - Débit de sortie : 1,88 l/h.
 - Concentration Ce^{4+} = 1,13 Mol/l
 - Ce^{3+} = 0,14 Mol/l.
 - Taux transformation = 89,0 %.
 - Rendement Faraday = 94,9 %.
- . 2ème compartiment :
 - Température = 44°C.
 - Tension = 2,30 volts.
 - Débit de sortie = 1,87 l/h.
 - Concentration Ce^{4+} = 1,255 Mol/l
 - Ce^{3+} = 0,018 Mol/l

Taux transformation = 98,6 %.

Rendement Faraday global = 94,6 %.

Production de CeO_2 = 20,2 kg/h/m².

Ce premier exemple illustre, pour une densité de courant industrielle (16,6 A/dm² sur l'ensemble de l'électrolyseur) et des rendements "Faraday" tout à fait satisfaisants (RF = 95 %), la possibilité d'obtention de taux de transformation extrêmement élevés comparativement aux valeurs obtenues dans les procédés de l'art antérieur relatifs à l'oxydation du cérium (Ce^{4+}/Ce total = 0,986).

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la même application que l'exemple précédent mais dans des conditions opératoires différentes.

On utilise la même cellule avec les modifications suivantes :

- . Anodes : Titane déployé revêtu de platine galvanique
- . Distance anode - membrane réduite à 6 mm.
- . Mise en place entre anode et membrane d'un promoteur de turbulence en polypropylène à larges mailles hexagonales (marque NETLON, Réf. 5000, de la maison NORTENE).

On modifie également les conditions de fonctionnement :

- . 1ère boucle de circulation :

Débit de recirculation abaissé à 0,65 m³/h.

Débit d'alimentation augmenté à 3,43 l/h.

Intensité = 100 ampères au lieu de 60.

- . 2ème boucle de circulation :

Débit de recirculation = 0,65 m³/h.

Intensité = 16,4 ampères.

A l'équilibre, à la sortie des compartiments anodiques, les résultats sont maintenant les suivants :

- . 1er compartiment :

Température 49°C.

Tension : 4,25 volts.

Débit de sortie : 3,32 l/h.

Concentration : Ce^{4+} = 1,027 Mol/l

Ce^{3+} = 0,212 Mol/l

Taux transformation = 82,9 %.

Rendement Faraday = 91,4 %

. 2ème compartiment :

Température = 46°C

Tension = 2,62 volts.

Débit de sortie = 3,305 l/h.

Concentration Ce^{4+} = 1,202 Mol/l.

Ce^{3+} = 0,034 Mol/l.

Taux de transformation = 97,2 %.

Rendement Faraday global = 91,5 %.

Production de CeO_2 = 34,2 kg/h/m².

Dans cet exemple la densité de courant moyenne est pratiquement de 30 A/dm². Bien que très importante pour ce type d'oxydation, on conserve encore un rendement "Faraday" satisfaisant : RF > 90 % et un taux de transformation encore très-élevé Ce^{4+}/Ce total = 0,972.

Dans ces conditions la productivité par unité de surface active d'électrodes est très importante (34 kg/h/m²) avec des teneurs résiduelles en ions cériques très faibles, ce qui permet d'obtenir des coûts d'oxydation très bas.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'application de l'invention à la préparation de sulfate cérique.

La cellule utilisée dans l'exemple 2 est reprise intégralement et est alimentée avec une solution acide de sulfate cérique :

Sulfate cérique = 0,273 Mol/l

Acide sulfurique = 0,725 Mol/l

Conditions de fonctionnement :

. 1ère boucle de circulation :

Débit de recirculation : 2,5 m³/h.

Débit d'alimentation : 5,40 l/h.

Intensité = 33,2 ampères.

. 2ème boucle de circulation :

Débit de recirculation : 2,5 m³/h.

Débit d'alimentation : surverse du 1er étage.

Intensité : 5,6 ampères.

Résultats obtenus :

. 1er compartiment anodique :

Température : 43°C.

10

Tension : 2,61 volts.

Débit de sortie : 5,36 l/h.

Concentration Ce^{4+} = 0,227 Mol/l.

Ce^{3+} = 0,044 Mol/l.

Taux de transformation = 83,8 %.

Rendement Faraday : 98,2%.

2ème compartiment anodique :

Température : 41°C.

Tension : 1,95 volts.

Débit de sortie : 5,35 l/h.

Concentration Ce^{4+} = 0,264 Mol/l.

Ce^{3+} = 0,006 Mol/l.

Taux de transformation = 97,8 %.

Rendement Faraday = 97,6 %.

Production Ce^{4+} = 70,6 Mol/h/m².

EXEMPLE 4

On alimente la cellule comme dans l'exemple précédent. Le premier compartiment travaille à une densité de courant de 28A/dm².

Le taux de transformation est de 80 % et le rendement "Faraday" de 96 %.

Dans les solutions en sortie de 1er compartiment on dissout du sulfate cérique pour reconcentrer la solution avant introduction dans le 2ème compartiment de l'électrolyseur.

Concentration en cérium entrant dans le 2ème compartiment après enrichissement:

Sulfate cérique = 0,217 Mol/l

Sulfate cérique = 0,260 Mol/l

Conditions de fonctionnement du 2ème compartiment :

Débit = 9,6 l/h.

Intensité = 52 ampères.

Débit de recirculation = 2,5 m³/h.

Résultats en sortie d'électrolyseur :

Débit = 9,55 l/h.

Concentration Ce^{3+} = 0,064 Mol/l.

Ce^{4+} = 0,413 Mol/l.

Taux transformation = 86,6 %.

Rendement Faraday global = 97 %.

Production Ce^{4+} = 197 Mol/h/m².

Pour une densité de courant moyenne de 27 A/dm², on montre une nouvelle fois, dans le cas du sulfate cérique, la possibilité d'obtenir un taux de transformation très élevé sans perte de rendement "Faraday" et, grâce à la resaturation entre les 2 compartiments, d'aboutir à une solution relativement concentrée en sulfate cérique.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

REVENDEICATIONS

1) Procédé pour l'oxydation électrolytique d'une espèce chimique dans une solution, caractérisé en ce que dans une première boucle de circulation on traite ladite solution dans un premier compartiment anodique d'une cellule d'électrolyse comprenant un premier compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par une première membrane cationique, et on recycle une première partie de la solution traitée dans ledit compartiment anodique ; dans une deuxième boucle de circulation on traite l'autre seconde partie de la solution dans un second compartiment anodique de la cellule d'électrolyse précitée et séparé du compartiment cathodique précité par une seconde membrane cationique, on recycle une partie de la solution ainsi traitée dans le second compartiment anodique et on sépare l'autre partie de la solution qui constitue la production ; on fait circuler un électrolyte dans le compartiment cathodique précité, une partie de l'électrolyte issu de ce compartiment est réunie à la solution circulant dans la première boucle de circulation, l'autre partie étant recyclée dans le compartiment cathodique précité.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des densités de courant anodiques différentes dans le premier compartiment anodique et dans le second compartiment anodique, celle du premier étant supérieure.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'espèce chimique précitée dans la solution traitée dans la première boucle de circulation est le Ce^{3+} .

4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise une solution de nitrate cérique.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise une solution de cérium comprenant en outre du nitrate d'ammonium et en ce que l'on fait circuler dans le ou les compartiments cathodiques une solution de nitrate d'ammonium ce par quoi on obtient après passage de la solution dans le compartiment anodique du deuxième cycle une solution de nitrate cériammoniacal.

6) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme solution à traiter une solution de sulfate de cérium

III, ce par quoi on obtient après passage de la solution dans le compartiment anodique du deuxième cycle une solution de sulfate de cérium IV.

7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution issue du premier compartiment anodique est reconcentrée en sulfate cérique avant son entrée dans le deuxième compartiment anodique.

8) Ensemble d'électrolyse caractérisé en ce qu'il comprend une cellule d'électrolyse (1) comportant :

- deux compartiments anodiques (2,3)
- un compartiment cathodique (4) situé entre les deux compartiments anodiques précités
- deux membranes cationiques (5,6) séparant chacun des compartiments anodique du compartiment cathodique
- une première boucle (7) de circulation d'anolyte alimentant le premier compartiment anodique (2)
- une alimentation (13) en anolyte de cette première boucle (7)
- une deuxième boucle (8) de circulation d'anolyte alimentant le second compartiment anodique (3)
- une première dérivation (20) reliant la première et la deuxième boucle de circulation précitée.
- une troisième boucle (9) de circulation de catholyte alimentant le compartiment cathodique (4)
- une deuxième dérivation (21) reliant ladite troisième boucle (9) à l'alimentation (13) en anolyte de la première boucle (7).

9) Ensemble d'électrolyse selon la revendication 8, caractérisé en ce que la boucle de circulation de catholyte comporte un bac de stockage (30) de catholyte.

